Beiträge

zur

Chemie des Schiefertheeres.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Aug. Nefgen

aus Lüneburg.

BONN.

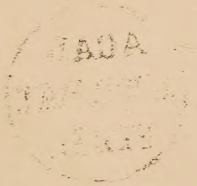
Buchdruckerei von Karl Drobnig,

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. **A. Michaelis.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meinen lieben Eltern.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0069

Einleitung.

Seit einer Reihe von Jahren bevor sich das natürlich vorkommende amerikanische Petroleum für Leuchtzwecke allgemein einbürgerte, hatte man nach einem Ersatz für die früher verwendeten Materialien Rüböl und Wachs gesucht. Man hatte dann bei der trockenen Destillation fossiler Substanzen Torf, Braunkohlen und bituminöser Schiefer das Auftreten kohlenstoffreicher Oele beobachtet, die sich vor den pflanzlichten Brennölen durch grössere Leuchtkraft und Wohlfeilheit auszeichneten. Neben diesem, im gereinigten Zustand sog. Solaröl, gewann man ein festes Material, das Paraffin, welches sich vorzüglich zur Kerzenfabrikation an Stelle des theuren Wachses eignete. Es entwickelte sich daher verhältnissmässig früh eine ziemlich ausgedehnte Industrie, welche sich mit der Verarbeitung von Braunkohlen und bituminösen Schiefern beschäftigte.

Bei dem Aufschwung, den die Fabrikation dieser Leuchtmaterialien allmählich gewonnen hatte, erscheint es eigenthümlich, dass nicht mehr Chemiker den Braunkohlen- und Schieferdestillaten ihre Aufmerksamkeit schenkten, zumal zu derselben Zeit über den Steinkohlentheer eine Reihe von ausgezeichneten Versuchen begonnen wurde.

Es mag das daran liegen, dass die Erzeugung von Steinkohlentheer als Nebenproduct eine ungleich wich-

tigere Rolle spielte, als die Gewinnung ähnlicher Substanzen als Hauptproducte bei der Destillation von Braunkohlen und bituminösen Schiefern. Die Verarbeitung der beiden muss der Billigkeit wegen in der Nähe ihrer Fundorte geschehen, während die Destillation von Steinkohlen nicht an den Ort ihres Vorkommens gebunden ist. Zudem finden sich zur Destillation geeignete bituminöse Schiefer nicht eben häufig.

In Deutschland wurde zu Beuel bei Bonn in der Augustenhütte durch Vohl rheinischer Blätterschiefer auf Paraffin und Solaröl verarbeitet. Diese Fabrik musste schon früh der Concurrenz des amerikanischen Petroleums weichen. In Württemberg findet man bei Reutlingen den sog. Posidonienschiefer. Man hat dort schon im Jahre 1850[1]) 12%tigen bitum. Liasschiefer zum Zweck der Gewinnung von brennbaren Oelen in einer auf Actien gegründeten Oelhütte zu destilliren versucht. Im Jahre 1859 begann jedoch die Concurrenz des amerikanischen Petrols die Zukunft der Anlage zu gefährden, denn die Gewinnung des Schiefertheeröls, welches in Retorten mit Aufwand von theurem Brennmaterial erzeugt wurde, war zu kostspielig. Dorn gelang es[2]) durch eine Feuerung ohne Rost bituminöse Schiefer selbst als Feuerungsmaterial zu verwenden und so die Leuchtölgewinnung lebensfähig zu erhalten.

In neuerer Zeit hat die Gewinnung von Schieferdestillaten auf Gewerkschaft Messel bei Darmstadt einige Bedeutung erlangt.

In Frankreich findet man in mehreren Departements ein zur Destillation geeignetes Material. Ueber ein

---

[1]) J. chem. Techn. 1875 p: 1058.

[2]) J. chem. Techn. 1874 p. 1035, vergl. C. Dorn: Der Württ. Liasschiefer Tübing. 1877. C. Fues.

Oel aus einem Schiefer von Buxière-la-Grue (Allier) besitzen wir eine ausführliche Arbeit von J. Joffre (vergl. p. 9.) Von besonderer Wichtigkeit ist die schottische Schiefertheerölindustrie. Ausser einer Reihe von kleineren Betrieben finden wir da „Joungs Paraffin Ligth and Mineral Oil Comp." in Bathgate Hill, Schottland, welche ungeheuere Mengen von Schiefer verarbeitet. Eine Vorstellung von der Grösse der Paraffin- und Mineralölindustrie Schottlands gewinnen wir aus den statistischen Angaben, welche Paul Huth bringt.[1]) Nach ihm wurden 1878 233000 Tons Boghead-Kohlen verarbeitet. Der Betrieb beschäftigte 2100 Arbeiter und Maschinen mit 3495 Pferdekräften. In neuerer Zeit hat die Industrie noch bedeutend zugenommen wie folgende Zahlen zeigen.[2]) 1885 wurden aus 500 000 Tons Schiefer gewonnen: Rohöl 72000 Tons

Brennöl	30000	„
Naphta	4000	„
Schmieröl	9000	„
Festes Paraffin	6000	„
Kerzen	4000	„
Ammonsulfat.	4000	„

Ausserdem beschäftigte die Fabrik 3700 Arbeiter und verfügte über 9000 Pferdekräfte.

In den letzten Jahren gewinnt man auch in Australien grosse Mengen von Schiefertheerdestillaten.[3]) Die australischen Oelschiefer (shales) von Neu Süd Wales gehören der Kohlenformation an und gehen an einzelnen Stellen direkt in die Kohlenflötze über. Die technische Ausbeutung dieses Vorkommens wird von

---

[1]) J. chem. Techn. 1879 p. 1170.

[2]) J. chem. Techn. 1895 p. 1241 vergl. Beilby. J. chem. Techn. 1886 p. 1074.

[3]) O. N. Witt. Chem. Industr. 1804 p. 66.

der Australian Kerosene Oil u. Mineral-Company, Lim, in Sidney betrieben. Dieselbe besitzt ausgedehnte Bergwerke und Destillationsanlagen in Joadja Creek in der Grafschaft Camden 77 Meilen von Sydney. Die Oelschiefer treten hier zu Tage und werden in grossen Blöcken abgebaut. Die bei der Destillation erhaltenen Ausbeuten sind sehr bedeutend. 100 Teile Rohmaterial liefern

82,5 % flüchtige Kohlenwasserstoffe
(davon 67,5 flüssig)
11 % fixen Kohlenstoff und
6,5 % Asche.

Was die Frage nach der Zusammensetzung der Schiefertheerdestillate angeht, so habe ich versucht im Folgenden eine Uebersicht der wichtigsten mir zugänglichen Arbeiten zu geben. Dieselben sind fast alle älteren Datums.

In Deutschland hat Hermann Vohl schon früh sich mit der Untersuchung der Destillationsproducte bituminöser Schiefer beschäftigt.[1]) Wir verdanken ihm eine Anzahl von wertvollen Arbeiten. Den Schwerpunkt seiner Thätigkeit legte Vohl mehr auf die Vervollkommnung der technischen Seite der Fabrikation.

Im Jahre 1862 beschäftigte sich Harbordt[2]) mit der Untersuchung des Reutlinger Posidonienschiefers, welcher bei der Destillation bis zu 3,5 % Theer liefert. H. zieht aus einer Reihe von Analysen, die er mit

---

[1]) A. 97 p. 9. 98 p. 181.
103 p. 283. 107 p. 45.
Dingl. polyt Jour 139 p. 216.
„ „ „ 140 p. 53.
„ „ „ 173 p. 232.
„ „ „ 177 p. 58.

[2]) A. 124 p. 14.

Destillaten des Rohöls ausführt, den irrigen Schluss, dass Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-2}$ die wesentlichen Bestandteile des von ihm untersuchten Oeles seien. Mit Salpetersäure erhält H. Nitroproducte, und aus diesen in sehr geringer Menge basische Körper.

In neuerer Zeit beschäftigen sich[1]) Einhorn und Hildberg mit der Untersuchung der auf Gewerkschaft Messel gewonnenen Pyridinbasen und weisen α-Picolin und αά-Lutidin durch Darstellung ihrer Condensationsproducte mit Chloral nach.

In Frankreich wurden die Destillate der dortigen Alaunschiefer, die sog. Brandöle zuerst von Laurent untersucht.[2]) Er fand den in conc. Schwefelsäure unlöslichen Theil der Kohlenwasserstoffe nach der Formel $C_n H_{2n}$ zusammengesetzt.

Ueber Schieferöl (huile de schiste) arbeitete 1849 Saint-Evre[3]) und stellte aus demselben verschiedene Kohlenwasserstoffe dar. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure erhielt St. Evre flüssige Nitroproducte und aus diesen durch Reduction mit Schwefelammon nicht näher definirte organische Basen.

Im folgenden Jahre analysirte Delahaye einige Fractionen von Schieferöl.[4])

Eine Arbeit von grösserem Interesse lieferte eine Reihe von Jahren später J. Joffre.[5]) Nach seinen Analysen kommt er zu dem Schluss, dass ausser Paraffinen und Olefinen noch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe im Schiefertheeröl enthalten seien. Den Paraffingehalt

---

[1]) B. B. 26. 1414.
[2]) Ann. chim phys. 1838 LXIX 321.
[3]) Compl. rend. XXIX 339. J. 2. p. 446.
[4]) J. 1850 p. 493.
[5]) Bulletin de l. soc. ch. 1873 XIX p. 547.

bestimmt J. durch Behandeln der Oele mit rauchender Schwefelsäure zu gegen 50 % und zwar mehr in den niedrig, weniger in den hochsiedenden Anteilen. Benzol und Napthalin findet Joffre nicht und hat dafür eine Erklärung in der niederen Zersetzungs-Temperatur bei der Destillation der Schiefer, welche die Fabrikanten inne halten, um eine möglichst grosse Paraffinausbeute zu erzielen.

Bei der grossen Bedeutung, welche die schott. Schiefertheerindustrie schon früh besass, ist es auch erklärlich, dass wir seit langem verhältnissmässig eingehende Untersuchungen gerade von den schott. Oelen besitzen. Dabei muss ich bemerken, dass die Schotten anfänglich ein Material, das „Boghead Mineral" verarbeiteten, das den echten Steinkohlen näher steht, als bituminösen Schiefer. Im Laufe der Jahre ist dies wertvolle Material verbraucht und an seine Stelle sind bituminöse Schiefer getreten.

Mit den Destillaten aus Bogheadkohle beschäftigte sich Williams; nur spricht er in seiner ersten Arbeit die ich gleich unten anführe, von den „Schiefern" von Dorsetshire.

C. G. Williams beginnt 1850 eine Untersuchung derselben und beschreibt[1]) in diesem Jahre die Darstellung flüchtiger Basen aus den Schiefern von Dorsetshire. Er findet ausserdem Pyrrol, welches er durch die Fichtenspanreaction nachweist.

1857 erhält Williams aus Bogheadkohle bei mässiger Hitze ein Oel, aus dem er bei geeigneter Behandlung Aethankohlenwasserstoffe isolieren kann.[2]) Diese

---

[1]) Chem. gaz. 1854 p. 281. J. 1854 p. 493.

[2]) Chem. gaz. 1857. 19 u. 95. A. 102 p. 126. vergl. J. 1862 p. 383. A. 126 p. 103.

Angaben ergänzt er dahin, dass neben Aethanen noch Aethylene und aromatische Kohlenwasserstoffe in den von ihm untersuchten Oelen vorhanden seien. Er trennt die Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit Brom bei Gegenwart von Wasser und destillirt den nicht angegriffenen Teil ab. Das Destillat behandelt er mit rauchender Salpetersäure und erhält Nitrobenzol, das er in Anilin umwandelt.

J. H. Allen benutzt zu seinen Untersuchungen die Destillate der wahren schott. Schiefer.[1]) Bei Gelegenheit einer Arbeit: „Ueber die Unterscheidung des im Handel unter dem Namen Benzolin vorkommenden Petroleumsprits von der Naphta des Steinkohlentheers, dem Benzol", dehnte er seine Untersuchungen auch auf die Schiefernaphta „shale naphta" aus. Es resultirt nach Allen dies Oel als ein Nebenproduct bei der Gewinnung von Paraffin und Brennöl aus den im Süden von Schottland vorkommenden Schiefern. In ihren physikalischen Eigenschaften gleicht die Schiefernaphta ausserordentlich dem Petroleumsprit und beide Substanzen führen im Handel denselben Namen und finden dieselbe Verwendung. In der Regel hält man sie auch für chemisch identisch. Durch folgende Tabelle zeigt Allen, dass im Verhalten der Oele gegen gewisse Reagentien erhebliche Verschiedenheiten bestehen.

[1]) Chem. Industr. Orig. Chem.-News Vol. 42 p. 189.

	Petroleum-sprit	Schiefer-naphta	Steinkohlen-benzol
a) Chem. Zusammensetzung.	Heptan $C_7 H_{16}$ und seine Homologen	Heptylen $C_7 H_{14}$ und seine Homologen	Benzol $C_6 H_6$ und seine Homologen
b) Sp. Gewicht b. 15°	0.690	0.718	0.876
c) Sdepct.	55°	56°	80°
d) Lösungsvermögen der Oele für Steinkohlentheerasphalt.	Sehr gering. Die Flüssigkeit nach längerer Einwirkung bernsteingelb.	Verhält sich ähnlich dem Petroleumsprit.	Löst den Asphalt unter Bildung einer tiefbraunen Flüssigkeit.
e) Verhalten b. d. Behand. von 3 Volumen mit einem Volum geschmolzener Carbolsäure in der Kälte.	Keine merkliche Lösung. Die Flüssigkeiten mischen sich nicht.	Die Flüssigkeiten bilden ein homogenes Gemisch.	Die Flüssigkeiten bilden ein homogenes Gemisch.

Ausserdem beschreibt Allen das Verhalten der Oele gegen Methyl- und Aethylalcohol. Den Grund zu den verschiedenen Eigenschaften der Petroleum- und Schieferöle findet er in letzter Linie in der wesentlich verschiedenen Zusammensetzung derselben. Das Petroleumdestillat besteht nach ihm hauptsächlich aus Oelen der Grubengasreihe, das Schieferöl aus Oelen der Aethylenreihe. Er kommt zu folgender Tabelle :

	Petroleum-destillat	Schiefer-theeröl
Naphta sp. G. 0.700 Sdp. über 56°	75% $C_n H_{2n+2}$ Rest $C_n H_{2n}$ nebst wenig aromatischen Verbindungen.	60—70% $C_n H_{2n}$ Rest $C_n H_{2n+2}$
Photogen sp. G. 0,800 Sdp. über 160°	55—80% $C_n H_{2n+2}$ Rest $C_n H_{2n}$	60—65% $C_n H_{2n}$ Rest $C_n H_{2n+2}$

Hiermit übereinstimmend vermögen die Schiefertheeröle sehr leicht Verbindungen mit rauchender Salpetersäure und mit Brom einzugehen, während für die Petroleumöle dies in bei weitem geringeren Grade gilt. Von den ersteren bleiben bei der successiven Behandlung mit rauchender Salpetersäure, Schwefelsäure und Natronlauge 15—30% von den letzteren c. 75% unverändert. A. glaubt auf diese Thatsache eine quantitative Untersuchungsmethode für die betreffenden Oele gründen zu können.

Im Petroleumsprit ist es ihm nicht selten gelungen, durch Anilinbildung das Vorhandensein von Benzol nachzuweisen, wogegen dies in den Schiefertheerölen nie möglich war.

Auffallender Weise entsteht bei der Destillation der letzteren sehr viel Chrysen, dagegen nur sehr wenig Anthracen und kein Naphtalin. Die hochsiedenden, zum Schmieren verwandten Schieferöle bestehen fast vollständig aus Aethylenen; die dabei auftretenden Paraffine sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

1882 beschreibt Allen eine Methode um Olefine neben nur Paraffinen durch Titration mit Brom quantitativ bestimmen zu können.[1]) Ich werde diese Methode am Schluss meiner Arbeit noch näher besprechen.

Die Zusammenstellung zeigt, dass im Grossen und Ganzen unsere Kenntniss von den einzelnen indifferenten Körperklassen der Schiefertheerdestillate eine mangelhafte ist. Es liegen die Verhältnisse hier ähnlich wie sie beim Braunkohlentheeröl bis vor einigen Jahren bestanden. Die Lehrbücher gaben hier mit Bestimmtheit an, dass die Oele des Braunkohlentheers aus einem Gemisch von Homologen der Methan- und Aethylenreihe bestehen. Erst durch die Untersuchungen von Fr. Heusler wurde nachgewiesen, dass diese Annahme irrig ist. H. fand bei der systematichen Untersuchung des Braunkohlentheeröls,[2]) welche er zum Teil in Gemeinschaft mit Gärtner ausführte, neben Aethanen und Aethylenen in reichlicher Menge aromatische Kohlenwasserstoffe, deren einzelne Glieder er in Form ihrer Nitroverbindungen isolirte. Naphtalin wurde als Pikrat abgeschieden.

Der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen war keineswegs gering. Er betrug in der Toluolfraktion 100—110° = 45%. Mit steigendem Siedepunct nahm die Menge der homologen Benzole ab; in Fraction 135—150° wurden noch etwa 30 % gefunden.

Von Kohlenwasserstoffen wurden ausserdem die im kaukasischen Petroleum vorkommenden Naphtene nachgewiesen.

Auch die Frage nach der Herkunft der schwefel-

[1]) Z. f. analyt. Chem. 1882 588.

[2]) B. XXV 1665 XXVIII 488.
vergl. Gärtner: Inauguraldissert. Göttingen 1894.

haltigen Verbindungen des Braunkohlentheeröls ist von Heusler beantwortet. Durch geeignete Behandlung wies H. nach, dass die geschwefelten Bestandteile der Thiophenreihe angehören.

In kleinen Mengen fanden sich noch Ketone und in Spuren Nitrile.

Hatte man nun bis dahin Braunkohlentheer und Schiefertheerdestillate für gleich zusammengesetzt gehalten, so erschien es nach den überraschenden Resultaten, die die Untersuchung der ersteren ergeben hatte, angezeigt auch die letzteren näher zu prüfen. Orientirende Versuche sind von Heusler schon vor einigen Jahren angestellt. H. hat darüber in seiner zweiten Abhandlung: „Zur Chemie des Braunkohlentheers" das folgende mitgeteilt:[1])

„Nachdem ich gefunden hatte, dass der Braunkohlentheer so grosse Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen enthält, vermuthete ich solche ebenfalls in den Destillationsproducten der bituminösen Schiefer zu finden. Ich habe daher schottische Schiefertheeröle schon vor einigen Jahren in den Kreis meiner Studien gezogen und konnte feststellen, dass diese Oele nur Spuren von Benzol und Toluol und kein Naphtalin enthielten. Da Braunkohlentheer und Schiefertheer bei ungefähr gleicher Temperatur erzeugt werden, so hätte man auch im Schiefertheer reichliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen finden müssen, wenn die herrschende Ansicht richtig wäre, welche den Gehalt eines Theeröls an aromatischen Kohlenwasserstoffen als eine Function der bei der Theerbildung herrschenden Temperatur anzusehen gewohnt ist. Ein Vergleich

[1]) B. XXVIII 489.

zwischen Schiefertheer und Braunkohlentheer ist also für die Theorie der Theerbildung von Wichtigkeit und ich werde daher den Schiefertheer in gleicher Weise wie den Braunkohlentheer einem systematischen Studium unterziehen. Da die Braunkohlen wesentlich pflanzlichen, die bituminösen Schiefer wesentlich thierischen Ursprungs sind, so ist ein derartiger Vergleich auch in Hinsicht der Frage nach der Entstehung des Erdöls nicht ohne Interesse."

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Heusler habe ich im Wintersemester 1895 die Fortsetzung der Arbeit unternommen und dieselbe im Sinne der Braunkohlentheeröl-Untersuchung durchgeführt. Die letztere hat sich auf die Untersuchung des bis 180° siedenden Anteile des Braunkohlentheeröles beschränkt. Auch die folgende Untersuchung hat sich die gleiche Grenze gezogen.

Es war in erster Linie meine Aufgabe unter Benutzung der bei der Untersuchung des Braunkohlentheers bewährten Methoden festzustellen, welche Klassen von Verbindungen im Schiefertheer vorkommen und sodann deren Menge quantitativ zu bestimmen. Dabei ergaben sich charakteristische Unterschiede dieser beiden Theere, welche am Schluss der Arbeit besprochen werden sollen.

Der experimentelle Teil meiner Arbeit zerfällt daher in folgende Abschnitte:

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

II. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.
   a) Nachweis der Paraffine.
   b) Nachweis der Naphtene.
      Anhang: Bildung neutraler Schwefelsäure ester bei der Schwefelsäure-Wäsche der Schiefertheeröle.
   c) Nachweis von aromatischen Kohlenwasser stoffen.

III. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.
   a) Nachweis von Aethylenen.
   b) Versuche zum Nachweis von Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n-2}$.

IV. Gegen verdünnte Säuren indifferente Stickstoffverbindungen.
   a) Versuche Pyrrol und dessen Homologe nachzuweisen.
   b) Nachweis von Nitrilen.

V. Versuche Ketone nachzuweisen.

VI. Versuche die Natur der Schwefelverbindungen festzustellen.
   a) Versuche zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff.
   b) Versuche zum Nachweis von Thiophenen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das Ausgangsmaterial: Vorlauf von schottischem Schiefertheeröl, entstammt der in der Einleitung genannten Fabrik von Joung und wurde mir von Herrn Privatdoc. Dr. Heusler in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

Das Oel, welches in der Fabrik mit keinerlei Chemikalien in Berührung gekommen war, wurde für die verschiedenen Versuche einer verschiedenartigen Behandlung unterworfen. Für einige Versuche musste es vermieden werden, das Oel mit Chemikalien zu behandeln. Es wurde vielmehr

1) lediglich das Oel aus einer Kupferblase mit Norton-Ottenschem Dephlegmator destillirt. Die so erhaltenen Producte werde ich als „Fractionen des Rohöls“ bezeichnen. Für andere Versuche wurde

2) der von der Fabrik gelieferte Vorlauf direct mit verdünnter Natronlauge und sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, um die Phenole und Basen zu entfernen. Bei der Entfernung der Basen schied sich eine schwarze schmierige Substanz an den Gefässwandungen ab, welche anscheinend durch Verharzung der

Pyrrole entstanden ist. Die so gereinigten indifferenten Oele wurden mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen mit festem Kali oder mit Pottasche, mit Norton Ottenschem Dephlegmator von 10 zu 10° fractioniert. Ich werde diese Oele als „von Phenolen und Basen befreite Rohöle“ bezeichnen.

Da die letzten Oele mit rauchender Salpetersäure und conc. Schwefelsäure, welche zur Isolierung der gesättigten Kohlenwasserstoffe angewendet werden mussten, noch sehr heftig reagieren, so ist es nötig eine Vorbehandlung eintreten zu lassen. Dazu eignet sich nach Heusler eine fractionirte Oxydation mit Kaliumpermanganat, besser jedoch die Behandlung mit „mässig verdünnter Schwefelsäure.“ Heusler führt dieselbe so aus, dass er 5 Gew. Teile des „von Phenolen und Basen befreiten Rohöles“ mit einem Teil eines Gemisches aus zwei Teilen conc. Schwefelsäure und einem Teil Wasser c. eine halbe Stunde schüttelt. Dann zieht er die braungefärbte Säure ab und schüttelt jetzt mit anderthalb Gewichtsteilen eines Gemisches aus drei Teilen conc. Schwefelsäure und einem Teil Wasser. Die so behandelten Oele treibt er nach der Entfernung der Schwefelsäure mit Wasserdampf über. Dieselbe Methode wandte ich

3) bei einem Teil der „von Phenolen und Basen befreiten Rohöle“ an, mit dem Unterschiede, dass ich das Schütteln im Scheidetrichter durch die Behandlung mit dem Wittschen Rührer ersetzte. Bei der darauf folgenden Wasserdampfdestillation waren die Oele nicht ganz flüchtig. Es blieb ein kleiner Rückstand, der bemerkenswerter Weise reichliche Mengen Schwefel enthielt.[1]) Das Wasserdampfdestillat wurde nach dem

[1]) Der Rückst. aus Fract. 150—160 sott bei 17 mm Druck bei 150 bis 175°. Beim Destilliren unt. gew. Druck zersetzte er sich unter H_2S Entwicklung. 0,668 gr. Substanz gab 0.2774 gr. $BaSO_4$ = 5.7 %. S.

Trocknen mit Aetzkali mit Norton-Ottenschem Dephlegmator fractionirt. Es wurden Fractionen von 10 zu 10° aufgefangen. Diese Oele werde ich nach Heuslers Vorgang als „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene Oele" bezeichnen.

Durch die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure wurde den Oelen noch ein kleiner Teil ihrer ungesättigten Verbindungen entzogen, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Fraction	„Von Basen u. Phenolen befreites Rohöl"	Nicht gelöstes Oel
110—120°	330 gr.	320 gr.
120—130°	770 gr.	745 gr.
130—140°	434 gr.	410 gr.
140—150°	330 gr,	324 gr.
150—170°	1365 gr.	1325 gr.

Ich gebe im folgenden eine vergleichende Zusammenstellung der sp. Gew. der „von Phenolen und Basen befreiten Rohöle" und der „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Oele" des Schiefertheers einerseits, andererseits die entsprechenden Zahlen des Braunkohlentheeröles. Bezüglich der Schiefertheerproducte ist zu bemerken, dass das Rohmaterial, welches bei Columne I benutzt wurde einem anderen Canister entstammt als dasjenige bei Columne II.

Es ist charakteristisch, dass die Fractionen des Schiefertheeröles ein wesentlich geringeres spec. Gewicht haben wie die anologen Fractionen des Braunkohlentheers.

Schiefertheeröl						Braunkohlentheeröl					
Spc. Gew. der „von Phenolen und Basen befreiten Rohöle“			Spec. Gewicht der „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Oele“			Sp. Gewicht der „von Phenolen und Basen befreiten Rohöle“			Spc. Gew. der mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Oele“		
Fraction	D.	T.	Fraction	D.	T.	Fraction	D.	T.	Fraction	D.	T.
						80			80	0.754	16.5
						80—90			80—90	0.771	17
						90 - 100	0.7825	18	90—100	0.781	17
						100—110	0.789	17.5	100—110	0.7855	19.5
105—120	0.7290	15°				110—120	0.7955	17	110—120	0.789	19
120—130	0.7405	„				120—130	0.796	17.5	120—130	0.788	20
130—140	0.7470	„	130—140	0.7500	15°	130—140	0.799	17.5	130 140	0.790	19.5
140—150	0.7555	„	140—150	0.7570	„	140—150	0.802	17.5	140—150	0.7965	18.5
150—160	0.7605	„	150—160	0.7610	„	150—160	0.805	17	150—160	0.795	18.5
160—170	0.7650	„	160—170	0.7665	„	160—170	0.809	17.5	160—170	0.7985	22.5
						170—180	0.8085	18	170—180	0,801	23

II. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

a) Nachweis der Paraffine.

Zum Nachweis der Paraffine fand Heusler beim Braunkohlentheer die Behandlung mit rauchender Salpetersäure geeignet.[1]) Es stellte sich da heraus, dass man zweckmässig nicht „die nur von Basen und Phenolen befreiten Rohöle", sondern besser die „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Oele" mit rauchender Salpetersäure behandelt. Auch bei den Schiefertheerölen ist dies Reagenz anwendbar, wenn dieselben mit „verdünnter Schwefelsäure" vorbehandelt sind. Doch ist hier noch grössere Vorsicht am Platz und besonders eine sehr niedere Temperatur erforderlich, um quantitative Bestimmungen zu machen. Trotzdem die Fractionen des „von Basen und Phenolen befreiten Rohöles" mit rauchender Salpetersäure unter Umständen explosionsartig reagiren, so ist es doch möglich unter vorzüglicher Kühlung und grosser Vorsicht kleine Mengen der Rohöle zu nitriren. Ich habe diese einigermassen gefährliche Operation vorgenommen bei der unter folgenden quantitativen Bestimmung der Paraffin in den Rohölen. Ich wollte dabei den Fehler vermeiden, der dadurch entsteht, dass die „verdünnte Schwefelsäure" den Rohölen kleine Mengen von ungesättigten Verbindungen entzieht, wodurch sich die procentische Zusammensetzung verschieben würde. Will man dagegen grössere Mengen Schieferöl nitriren, so hat die Vorbehandlung mit „verdünnter Schwefelsäure" stattzufinden, man verfährt dann wie folgt.

180 gr. Fraction 149—160° des „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Oeles" wurden mit 540 gr. rauchender Salpetersäure sp. G. 1.525 und mit 1260 gr.

[1]) B. XXV. 1674.

conc. Schwefelsäure in der Weise behandelt, dass zu der Salpeter-Schwefelsäure, welche in einem Kältegemisch stand, aus einem Scheidetrichter tropfenweise unter häufigem Umschütteln das Oel zugesetzt wurde. Im Scheidetrichter trennte sich das nicht gelöste Oel vom Säuregemisch. Die Kohlenwasserstoffe wurden mit einigen Cubikcentimetern rauchender Salpetersäure nachgewaschen. Nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf und dem Trocknen mit festem Aetzkali wurden die Kohlenwasserstoffe fractionirt.

Dieselben waren frei von Benzolen und ungesättigten Verbindungen, wie aus ihren Verhalten gegen rauch. Salpetersäure und Brom hervorging. Fraction 149—154 vom spec. G. 0.730 bei 15° wurde verbrannt.

I. 0.1366 Substanz gab 0.4224 gr. CO_2 und 0.1946 gr. H_2O.
II. 0.1306 „ „ 0.4041 „ „ „ 0.1853 „ „
III. 0.1022 „ „ 0.31643„ „ „ 0.14544„ „

Gefunden			Berechnet für	
I.	II.	III.	C_9H_{20} Sdp. 149.5	C_9H_{18} Sdp. 135/6
84.33	84.38	84.43	84.34	85.68·/. C.
15.82	15.76	15.79	15,66	14.32·/. H.

Die erhaltenen Zahlen stimmen also gut für Nonan.

Was die Menge der vorhandenen Paraffine angeht, so wurde dieselbe, wie schon oben bemerkt, in den von Basen und Phenolen befreiten Rohölen bestimmt. Je 25 gr. derselben wurden mit 100 gr. rauchender Salpetersäure unter äusserster Vorsicht behandelt. Zur Säure, die in einem sehr guten Kältegemisch stand, wurde tropfenweise aus einem Tropftrichter das Oel zugesetzt, und das Eintreten der jedesmaligen Reaction abgewartet. Die Temperatur wurde dauernd

unter 0° gehalten. Nachdem das gesammte Oel zugegeben war, wurde mit möglichster Schnelligkeit im Scheidetrichter getrennt und das nicht gelöste Oel mit einigen Tropfen Salpetersäure nachgewaschen. Ich erhielt so folgende Mengen von Paraffinen

Fraction	Angewandtes Oel	Nichtgelöst von der Salpetersäure
105—120	25 gr.	10.0 = 40%
120—130	25 „	10.0 = 40%
130—140	25 „	10.2 = 40.8%
140—150	25 „	10.5 = 42.0%
150—160	25 „	10.7 = 42.8%
160—170	25 „	11.0 = 44.0%

Bei Gelegenheit der Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe (s. p. 36) wurde nebenher in Fraction 100—110 „gewaschen mit verdünnter Schwefelsäure" eine Paraffinbestimmung gemacht, welche 42% ergab, entsprechend der Beobachtung, dass durch die Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure den Rohölen einige Procente ungesättigter Kohlenwasserstoffe entzogen werden.

b) Nachweis der Naphtene.

Wären im Schiefertheeröl Naphtene vorhanden so hätten diese durch die beim Nitriren massenhaft auftretenden Stickoxyde zerstört sein können, wie das beim Braunkohlentheeröl unter gleichen Bedingungen der Fall ist.[1]) Um Naphtene nachzuweisen musste deshalb ein anderer Weg eingeschlagen werden. Dazu geeignet war nach Heusler die Behand

[1]) B. XXVIII 490.

lung der „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Oele“ mit conc. und rauchender Schwefelsäure. Diese greifen die Olefine und die aromatischen Kohlenwasserstoffe an, bleiben aber auf die Naphtene unter den Versuchsbedingungen fast ohne Einwirkung.

Nach Beobachtungen von Heusler beim Braunkohlentheeröl[1]) wirkt conc. Schwefelsäure auf die „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene Oele“ unter Erwärmung und Abspaltung von schwefeliger Säure ein. Kühlt man aber durch eine gute Kältemischung und setzt man nun in kleinen Mengen conc. Schwefelsäure zu, so gelingt es, die Schwefligsäure Abspaltung auf ein geringes zu beschränken. Ich führte die Behandlung des mit „verdünnter Säure gewaschenen Schiefertheeröles“ mit Schwefelsäure in der Weise aus, dass ich zu dem, in einem guten Kältegemisch stehenden Oele, dessen halbes Gewicht conc. Schwefelsäure aus einem Tropftrichter tropfenweise hinzugab. Ein Wittscher Rührer besorgte die innige Mischung. Die Dauer eines Versuches richtete sich nach der Menge der zu behandelnden Fraction und schwankte zwischen einer und vier Stunden. Die Temperatur stieg nur vorübergehend wenig über 0°. Immer aber zeigte sich nach Beendigung eines Versuches eine kleine Menge schwefliger Säure.

Mit conc. Schwefelsäure wurden die Fractionen 110—180 des „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Oeles“ behandelt. Die dunkelgefärbte Schwefelsäure[2]) wurde im Scheidetrichter von dem in

[1]) B. XXV 1671.

[2]) Werden diese schwefelsauren Auszüge mit c. dem vierfachen Volum Eiswasser gemischt, so tritt eine starke Trübung em und nach einiger Zeit scheidet sich die Flüssigkeit in zwei

Schwefelsäure unlöslichen Oel getrennt und dieses mit Wasserdampf übergetrieben. Hierbei war ein Theil leicht flüchtig, immer aber blieb im Kolben ein emulsionsartiger Rückstand. Dieselbe Beobachtung hat H. bei der entsprechenden Behandlung des Braunkohlentheeröls gemacht[1]) und gefunden, dass in dem Rückstand neben Polymerisationsproducten der Aethylene, neutrale Schwefelsäureester enthalten sind, entstanden durch Anlagerung von Olefinen an Schwefelsäure. Ueber die analoge Zusammensetzung der von mir erhaltenen Rückstände vergl. p. 32.

Fraction	„Mit verdünnt. Schwefels." gewaschenes Oel	In conc. Schwefels. unlösliches Oel	Davon leicht flüchtig mit H_2O Dampf
110—120	168 gr.	120 gr.	83
120—130	550 „	420 „	295
130—140	685 „	505 „	365
140—150	280 „	200 „	130
150—160	370 „	285 „	180
160—180	940 „	680 „	489

Die mit Wasserdampf leicht flüchtigen Destillate wurden mit Aetzkali getrocknet und fractioniert. Hierbei wurde so verfahren, dass das unangegriffene Oel eines jeden Versuches für sich allein destillirt wurde. Aufgefangen wurde etwa bis zu 10° über dem Siedepunkt des nur „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Oeles". Der höher siedende Rückstand wurde mit dem Oele des nächsten Versuches vereinigt.

Schichten. Die hier entstandenen Körper sind Gegenstand einer von mir in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Heusler begonnenen Untersuchung.

[1]) B. XXVIII p. 498.

Die so erhaltenen Fractionen, welche mit conc. Schwefelsäure nur noch eine Gelbfärbung gaben und nur in einem Fall noch geringe Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthielten, wurden jetzt zur Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Die einzelnen Fractionen wurden 3—5 Stunden mit c. 15 Volumprocenten conc. Schwefelsäure ohne Abkühlung mit dem Wittschen Rührer gemischt. Hierbei färbte sich die Schwefelsäure ziemlich dunkel und es entwich immer ein kleine Menge schwefliger Säure. Die Schwefelsäure wurde dann abgehebert und durch c. 8% neue ersetzt. Es wurde weiter gerührt und allmählich rauchende Schwefelsäure hinzugefügt. Hierdurch erwärmte sich das Gemisch auf c. 30°. Es wurde nicht gekühlt. Der Verbrauch an rauchender Schwefelsäure richtete sich nach der Leichtigkeit mit der die einzelnen Fractionen benzolfrei wurden. Derselbe war sehr schwankend, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist.

Fraction	Oel	Rauchende Schwefelsäure
110 - 130°	320 gr.	33 ccm.
130—140°	210 „	21 „
140—150°	206 „	41 „
150—160°	107 „	37 „
160—180°	310 „	36 „

Um den Punkt zu erkennen an dem alle aromatischen Kohlenwasserstoffe entfernt waren, wurde eine Probe des Oeles mit Salpetersäure nitrirt, die abgehobene Salpetersäure mit conc. Schwefelsäure erwärmt, und das Reactionsproduct in Wasser gegossen. Dies blieb bei Abwesenheit von Nitrobenzolen klar. Sobald diese

Prüfung genügend verlief wurde das Einrühren von rauchender Schwefelsäure unterbrochen.[1]) Bei Fraction 150—160 gelang die Befreiung von den aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht trotz des hohen Verbrauchs an rauchender Schwefelsäure. Es lag das jedenfalls an der schwierigen Ueberführung des Paraxylols in die Sulfosäure. Die Fraction musste deshalb für die weiteren Versuche verworfen werden.

Die von den aromatischen Verbindungen freien Oele wurden von der Säureschicht getrennt[2]) mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf übergetrieben. Sie waren bis auf einen sehr geringen Rückstand leicht flüchtig. Nach dem Trocknen mit Pottasche wurden die Oele über Natrium mit Norton-Ottenschem Dephlegmator fractionirt, und dabei wieder in der Weise verfahren, dass der Rückstand der niederen Fraction der nächst höheren vor dem Fractioniren hinzugefügt wurde.

In diesen, über Natrium destillirten, Oelen waren neben Paraffinen die Naphtene zu suchen, wenn solche im Schiefertheer vorhanden sind. Um das zu ermitteln wurde untersucht:

1. das spec. Gewicht,
2. die Elementarzusammensetzung,
3. das chem. Verhalten dieser Oele.

Die folgende Tabelle zeigt, dass die spec. Gewichte der Oele höher sind, als die der Paraffine von gleichem Siedepunkt.

---

[1]) Es trat hier immer SO_2 auf, wahrscheinlich entstanden durch die Einwirkung der rauch. Schwefelsäure auf die Naphtene.

[2]) Ueber die Verarbeitung der in derselben enthaltenen Sulfosäuren vergl. p. 37.

Mit rauchend. Schwefelsäure behand. Oel		Paraffine			Naphtene		
Fraction	D. b. 15°		D.	T.		D.	T.
120—125	0.7163	C_8 H_{18} Sdp. 125.5	0.7032	17°	C_8 H_{16} Sdp. 119	0.7582	17°
125—130	0.7193						
130—135	0.7235						
135—140	0.7265				C_9 H_{18} Sdp. 135/6	0.7652	20°
140—145	0.7285						
145—150		C_9 H_{20} Sdp. 149.5	0.7177	20°			
150—155	0.7335						
155—160	0.7356						
160—165	0.7400				C_{10} H_{20} Sdp. 160/2	0.783	15°
165—170	0.7440						
170—175	0.7465	C_{10} H_{22} Sdp. 173	0.7304	20°			

Die Vermuthung, dass in den Oelen wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe enthalten sind, wird bestätigt durch die Analysen von Fraction 120—125 und 150—155.

Fraction 120—125

I. 0.1339 Subst. gaben 0.41495 gr. CO_2 u. 0.1866 gr. H_2O
II. 0.1327 „ „ 0.4127 „ „ „ 0.1860 „ „
III. 0.1297 „ „ 0.4030 „ „ „ 0.1812 „ „
IV. 0.15023 „ „ 0.46553 „ „ „ 0.2103 „ „

Fraction 150—155

I. 0.1299 gr. Subst. gaben 0.4032 gr. CO_2 u. 0.1797 gr. H_2O.
II. 0.1434 „ „ „ 0.4446 „ „ „ 0.1986 „ „

Gefunden Fraction 120—125					Berechnet	
I.	II.	III.	IV.	Im Mittel	C_8H_{18}	C_8H_{16}
84.51	84.74	84.74	84.51	84.625	84.21	85.68 % C.
15.48	15.56	15.52	15.54	15.525	15.79	14.32 % H.

Gefunden Fraction 150—155		Berechnet für	
I.	II.	C_9H_{20}	C_9H_{18}
84.65	84.55 % C	84.34 %	85.68 % C
15.36	15.39 % H	15.66 %	14.32 % H

Was das Verhalten der Oele gegen Reagentien betrifft, so konnte ich feststellen, dass rauchende Salpetersäure auf dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt Als Fraction 120—125 einige Stunden mit einem halben Volum rauchender Salpetersäure gerührt wurde, entwickelten sich unter Temperatursteigerung reichliche Mengen von Stickoxyden. Der salpetersaure Auszug wurde zur Vertreibung der Salpetersäure wiederholt mit Wasser eingedampft. Es hinterblieb ein Rückstand, der erhebliche Mengen von Oxalsäure enthielt. Diese wurde als Kalksalz entfernt, indem die wässrige Lösung mit kohlensaurem Kalk

eingedampft wurde. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach dem Verdunsten eine feste Säure. Leider wurde dieselbe in so geringer Menge erhalten, dass sie nicht näher untersucht werden konnte.

Diese Oxydirbarkeit meiner Oele stimmt überein mit dem Verhalten der Naphtene gegen rauchende Salpetersäure.[1])

Ebenso zeigt Renard,[2]) dass die aus der Harzessenz gewonnenen Naphtene als Oxydationsproducte bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure hauptsächlich Oxalsäure neben anderen, nicht näher untersuchten Säuren liefern. Die Paraffine werden unter den Versuchsbedingungen nicht angegriffen und erst bei hoher Temperatur zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. Eine weitere Bestätigung der Annahme, dass Naphtene im Schiefertheeröl vorhanden sind, liegt in der Reaktionsfähigkeit der Oele gegen Brom. Während die Paraffine von Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen werden, reagieren die Naphtene schon im zerstreuten Tageslicht unter Substitution. Auch meine Oele entfärbten unter diesen Bedingungen Brom und es entwickelte sich Bromwasserstoff in sichtbarer Menge. Die dabei entstehenden Naphtenbromide sind nicht weiter untersucht. Leider sind keine festen Derivate von Naphtenen bekannt, so dass eine schärfere Identificierung der Naphtene des Schiefertheeres mit denen des russischen Erdöles z. Z. unmöglich ist.

Bei der Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf

---

[1]) Auch in Markownikoffs Laboratorium ist die Beobachtung gemacht, dass Naphtene von rauchender Salpetersäure angegriffen werden.

[2]) Ann. chim. phys. (6) 1.233.

die mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Braunkohlentheeröle bilden sich nach Heusler neutrale Schwefelsäureester entstanden durch Anlagerung von Aethylenen an Schwefelsäure

$$SO_2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} C_{10}\ H_{20} \\ C_{10}\ H_{20} \end{matrix} = SO_2 \begin{matrix} OC_{10}\ H_{21} \\ OC_{10}\ H_{21} \end{matrix}$$

Um zu sehen, ob auch beim Schiefertheeröl derselbe Vorgang stattfinde, wurden 20 gr des schwerflüchtigen Anteils, welcher bei der Wasserdampf destillation der mit conc. Schwefelsäure behandelten Fraction 150—160 zurückblieb, mit einem Ueberschuss an Anilin c. eine Stunde auf 170 180 erhitzt. Nach Beendigung des Versuchs hatten sich 2.3 gr Anilinsulfat gebildet, entsprechend 15.3% Schwefelsäuredidekylester im Rückstand. Von diesem standen mir noch 68 gr zur Verfügung. Derselbe wurde mit 2.6 gr Anilin = 1 Molekül auf ein Molekül des Esters mehrere Wochen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatten sich reichliche Mengen von Kristallblättchen ausgeschieden, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen wurden.

Die Analyse dieser Substanz wurde in der Weise ausgeführt, dass dieselbe mit conc. Salzsäure und Chlorbarium mehrere Stunden gekocht wurde, wobei. unter Abscheidung eines Oeles Bariumsulfat ausfiel. Der Niederschlag wurde mit Alkohol und Aether ausgewaschen und der schwefelsaure Baryt gewogen. Das Filtrat wurde, um die bei der Zerlegung des Salzes entstandenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu entfernen, wiederholt eingedampft. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit wurde durch eine volumetrische Lösung von bromsaurem Kali im Ueberschuss und Bromkalium das Anilin als Tribromanilin gefällt. Der Ueberschuss an Brom wurde schliesslich nach bekann-

ter Methode mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt. Es wurden folgende Zahlen erhalten, welche beweisen, dass dekylschwefelsaures Anilin vorliegt.

I. 0.3523 gr Substz. gaben 0.242 gr $BaSO_4$ u. 0.09784 Anilin
II. 0.4672 „ „ „ 0.3203 „ „ „ 0.12927 „

Gefunden		Berechnet für $SO_2 \begin{matrix} OC_{10}H_{21} \\ OHC_6H_5NH_2 \end{matrix}$
I.	II.	
9.44 °/.	9.42 °/.	9.66 °/. S.
27.77 °/.	27.76 °/.	28.09 °/. Anilin.

Das dekylschwefelsaure Anilin, nach der Gleichung

$$SO_2 \begin{matrix} OC_{10}H_{21} \\ OC_{10}H_{21} \end{matrix} + C_6H_5NH_2 = SO_2 \begin{matrix} OC_{10}H_{21} \\ OHC_6H_5NH_2 \end{matrix} + C_{10}H_{20}$$

entstanden, war entsprechend der Angabe von Heusler[1]) in Benzol löslich und wurde aus dieser Lösung durch Petroläther gefällt. Mit Anilin gekocht, bildete es unter Abspaltung von Dekylen Anilinsulfat.

$$SO_2 \begin{matrix} OC_{10}H_{21} \\ OHC_6H_5NH_2 \end{matrix} + C_6H_5NH_2 = SO_2 \begin{matrix} OHC_6H_5NH_2 \\ OHC_6H_5NH_2 \end{matrix} + C_{10}H_{20}$$

Die Bildung neutraler Ester findet also beim Schiefertheeröl bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure in analoger Weise statt, wie beim Braunkohlentheeröl.

c. Nachweis der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Als Material zum Nachweis der aromatischen Kohlenwasserstoffe diente mir einerseits mit „verdünnter Schwefelsäure gewaschenes Schiefertheeröl“ andrerseits die Oele, welche nach dem Behandeln mit conc. Schwefelsäure übrigblieben und schliesslich die gelegentlich des Naphtennachweises erhaltenen Auszüge

---

[1]) B. 26. XXVIII. 499.

mit rauchender Schwefelsäure, welche die aromatischen Kohlenwasserstoffe als Sulfosäuren enthielten. Das Benzol selbst wurde in einem Material nachgewiesen, das ich erhielt, als ich nur mit Wasser ausgeschüttelte Rohfraction 90—100 zum ev. Nachweis von Thiophen mit Aluminiumchlorid behandelte (v. p. 54).

Eine directe quantitative Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe liess nur bei den ersten Gliedern der Reihe einen Erfolg erwarten, weil die höheren Benzolhomologen durch die angewandte Nitrirsäure zu leicht teilweise verbrannt werden. Quantitativ wurden deshalb nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Fraction 100—110 des „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Oeles" also hauptsächlich das Toluol bestimmt. Benzol wurde in der Weise in dem wie oben beschrieben erhaltenen Oel nachgewiesen, dass 30 gr desselben zu ihrem halben Volum rauchender Salpetersäure tropfenweise hinzugefügt wurden. Die Säure wurde von den unangegriffenen Kohlenwasserstoffen getrennt, mit ca. 20 ccm conc. Schwefelsäure versetzt, und gelinde erwärmt. Beim Eingiessen in kaltes Wasser schied sich das Nitroproduct gleich fest aus. Nach wiederholtem Umkristallisiren wurde ein Teil vom Schmp. 89 90 erhalten. Die Substanz gab bei der Verbrennung aus 0.3169 gr 0.4999 g CO_2 und 0.0714 g H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_6 H_4 (NO_2)_2$
43.02 ·/. C	42.83 ·/. C
2.50 ·/. H	2.38 ·/. H.

Nach Analyse und Schmp. lag also Metadinitrobenzol vor. Die Mutterlaugen, aus denen diese Verbindung kristallisirte, färbten sich mit alkoholischem Kali violettrot. Ich werde diese Reaction an andrer Stelle: bei der Untersuchung über die Natur der im

Schiefertheeröl vorkommenden schwefelhaltigen Verbindungen näher besprechen.

In Fraction 100—110 „mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen“ wurde der Toluolgehalt qualitativ und quantitativ bestimmt. 50 gr des Oeles wurden in Mengen von je 10 gr mit 40 gr rauchender Salpetersäure nitrirt, mit der Vorsicht, dass es nie zum stürmischen Auftreten von Stickoxyden kam. Durch eine gute Kältemischung wurde die Temperatur dauernd auf 0° gehalten. Nachdem sich die entstandenen zwei Schichten im Scheidetrichter gesondert hatten, wurde die Säure abgelassen und das Paraffin mit einigen Kubikcentimetern Säure nachgewaschen. Der salpetersaure Auszug einer jeden Fraction wurde 2—2½ Stunden, in Eiswasser stehend, sich selbst überlassen, und da sich während dieser Zeit eine heftigere Reaction nicht gezeigt hatte, gelinde erwärmt. Die Entwicklung von Stickoxyden blieb eine mässige. Dann wurden die gesammten Auszüge vereinigt, erwärmt und langsam mit 200 ccm conc. Schwefelsäure versetzt. Nach halbstündigem Erwärmen bis zum Verschwinden der nitrosen Gase wurde auf Eis gegossen. Es schieden sich anfangs ölige Tropfen neben Kristallen ab. Die ersteren entstarrten nach Kurzem. Die Nitroverbindung wurde von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, mit Wasser und verdünnter Natronlauge, welch letztere sich hierbei braunrot färbte, gewaschen und darauf in Aether gelöst. Der Aether wurde verdampft, und der Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet. Aus 50 gr Oel wurden 7.35 gr Rohproduct erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Alkohol, wurde die grösste Menge in Kristallen vom Schmelzp. 69/70 gewonnen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.1928 gr Substz. lief. 0.3244 gr CO^2 u. 0.0624 gr H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_6 H_3 (NO_2)_2 CH_3$
45.89	46.12 °/. C
3.58	3.30 °/. H.

Nach Schmelzp. und Verbrennung war die Substanz also das gewöhnliche Dinitrotoluol.

Die gefundenen 7.35 gr unreinen Dinitrotoluols entsprechen 3.67 gr Toluol. Darnach wären in der angewandten Fraction des mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen Oeles 7.34 °/. Toluol enthalten.

Die bei dieser Gelegenheit zugleich erhaltenen Paraffine wogen 21 gr = 42 °/., ein Ergebniss, welches mit den quantitativen Bestimmungen der Paraffine in den von Phenolen und Basen befreiten Rohölen gut übereinstimmt. (Vergl. p. 24)

Weitere Nitroprodukte wurden aus den mit conc. Schwefelsäure behandelten, von Aethylenen freien Oelen (pag. 26) dargestellt.

Beim Nitriren verschiedener Fractionen entzog die Salpetersäure denselben annähernd dieselben Mengen.

Fraction	Mit conc. Schwefelsäure behand. Oel	Von Salpetersäure nicht gelöstes Oel
110—120	40 ccm	35.5 ccm
130—140	40 ccm	35.5 ccm
140—150	40 ccm	36.0 ccm
150—170	50 gr	43.0 gr

Bei dieser Gelegenheit gelang es mir, aus Fraction 130—140 ein Nitroproduct vom Schmp. 178/180 zu isoliren. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.23435 gr Subst. lief. 0.3421 gr CO_2 u. 0.0664 gr H_2O

Gefunden	Berechnet f. $C_6H (NO_2)_3 (CH_3)_2$
39.81 °/. C	39.88 °/. C
3.15 °/. H	2.91 °/. H

Schmelzpunkt und Verbrennung zeigen, dass Trinitrometaxylol vorliegt. In verdünnter alkoholischer Lösung färbte sich dieses mit einer Spur weingeistigen Kali's schön indigoblau, eine Färbung, welche bei grösserem Zusatz von Kali oder beim Verdünnen mit Wasser verschwand.

Wie bereits bei dem Abschnitt Naphtene erwähnt musste die rauchende Schwefelsäure den mit conc. Schwefelsäure behandelten Oelen die aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Bildung der betreffenden Sulfosäuren entziehen. Die mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen Auszüge wurden also in geeigneter Weise auf Benzole verarbeitet. Da überhitzter Wasserdampf die Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe in der Weise spaltet, dass diese neben Schwefelsäure regenerirt werden, so wurden die Auszüge im Paraffinbad auf ca. 120—160° erwärmt und nun gespannter Wasserdampf eingeleitet. Die übergehenden aromatischen Kohlenwassertoffe wurden nach dem Trocknen fractionirt. Bei der kleinen Menge (15 gr) war jedoch eine Trennung nicht möglich. Durch Nitriren der entsprechenden Fraction konnte nur das oben beschriebene Trinitrometaxylol in reinem Zustand gewonnen werden.

Analytischer Nachweis der Aethylene und Versuch, wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe nachzuweisen.

Zum Nachweiss der Aethylene benutzte ich ihre Additionsfähigkeit für Brom. Lässt man auf Schiefertheeröl, einerlei ob nur „von Basen und Phenolen befreites Rohöl“ oder „mit verdünnter Schwefelsäure ge-

waschenes Oel“ im Kältegemisch Brom einwirken, so wird dasselbe unter Entfärbung glatt absorbirt und zwar ohne dass sich anfänglich Bromwasserstoff bildet, also unter Addition. Im Lauf der Operation scheidet sich ein schwarzer harzähnlicher Körper aus und zwar in grösserer Menge, wenn das Oel vorher nicht mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen war. Derselbe setzt sich an der Gefässwandung ab und erschwert das Erkennen der Endreaction. Filtrirt man jedoch ab, nachdem etwa zwei Drittel des Broms zugesetzt sind, so lässt sich mit Leichtigkeit der Punkt erkennen, in dem das Brom eine Rotfärbung der Flüssigkeit bewirkt. Von nun an tritt auch deutlich bemerkbar Bromwasserstoff auf. Es lassen sich also die ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Schiefertheeröles mit Brom titriren.

Das Reactionsproduct wird zweckmässig ohne weiteres fractionirt, wobei zunächst die niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe übergehen. Dann werden weiter die Bromide im Vacuum getrennt. Hier sind dieselben unzersetzt flüchtige, farblose, flüssige Körper, die sich jedoch schnell, besonders im Licht, unter Grün- bis Schwarzfärbung und Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzen.

Zum Bromiren diente ein Rohöl, welches, um Aceton und Acetonitril zu gewinnen, mit Wasser ausgeschüttelt war. Dieses Material wurde mit 6gliedriger Le Bel-Henninger'scher Colonne fractionirt. 100 gr Fraction 60—70 wurden unter sehr guter Kühlung bromirt. Es wurden 30 ccm Brom verbraucht. Nach dem Abdestilliren der Kohlenwasserstoffe blieben 132 gr rohes Bromid zurück. Dieses wurde im Vaccuum fractionirt.

Fraction	Druck in mm	Temperatur des Bades	Sdp.	Uebergeg. Bromid
1.	22 mm	115°	—95°	40 gr
2.	16—15 mm	92—97°	87—95°	48 gr
Rückst. bei 15 mm		über 95° siedend		42 gr

Fraction 2 sp. G. 1.623 b. 15° wurde analysirt.

I. 0.28475 gr Substz. gab. 0.3044 gr CO^2 u. 0.1242 gr H_2O
II. 0.3379 „ „ „ 0.3606 „ „ „ 0.1462 „ „
III. 0.1665 „ „ „ 0.2591 gr Ag Br
IV. 0.2934 „ „ „ 0.4579 „ „
V. 0.2073 „ „ „ 0.3213 „ „
VI. 0.1913 „ „ „ 0.2981 „ „
VII. 0.1608 „ „ „ 0.2489 „ „
VIII. 0.1696 „ „ „ 0.2641 „ „

	Gefunden								Berechnet für	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	$C_5H_{10}Br_2$	$C_6H_{12}Br_2$
C	29.15 °/.	29.10 °/.							26.10	29.53
H	4.84 °/.	4.82 °/.							4.36	4.93
Br			66.22	66.41	65.94	66.30	65.87	66.26	69.54	65.54

Es liegt also im wesentlichen Hexylendibromid, vielleicht mit etwas Pentylendibromid verunreinigt, vor. Zugleich enthielten diese Bromide Spuren von Schwefel, derselbe wurde quantitativ nicht bestimmt.

Es wurde erwartet, dass sich bei der Bromirung der Oele aus etwa vorhandenen wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen z. B. den Acetylenen durch Addition Tetrabromide bilden würden. Diese mussten sich in dem Rückstande, welcher bei dem Abdestilliren des Pentylen- resp. Hexylendibromides zurückblieb, angereichert haben. Daher wurde in diesem Rückstand eine Brombestimmung gemacht.

0.1760 gr Substanz lieferten 0.2864 gr Ag Br = 69.24 °/. Br.

Es wurde darauf im Vaccuum auf die Hälfte ab-

destillirt und wiederum im neuen Rückstande zwei Brombestimmungen gemacht.

I. 0.1403 gr Substanz gaben 0.2328 Ag Br
II. 0.1752 „ „ „ 0.2924 „ „

Gefunden	
I	II
70.61 ·/. Br	71.02 ·/. Br.

Als auch dieser Rückstand wie zuvor behandelt wurde, fand ich in dem schliesslichen Rest, der noch 8 gr wog, aus

I. 0.2079 gr Substanz 0.3574 gr Ag Br
II. 0.1769 „ „ 0.3039 „ „
III. 0.2124 „ „ 0.3650 „ „

Gefunden		
I.	II.	III.
73.16 ·/.	73.11 ·/.	73.13 ·/. Br.

Für Hexoylentetrabromid $C_6H_{10}Br_4$ berechnet sich ein Bromgehalt von 79.59 ·/. Der Rückstand enthält nun bromreichere Verbindungen. Diese können Acetylentetrabromide sein, doch liegt auch die Möglichkeit vor, dass sich bei der Titration unter Substitution bromreichere Verbindungen gebildet haben.

Zur Entscheidung der Frage, ob Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-2}$ vorhanden seien, wurde die von Heusler angegebene Methode[1]) herangezogen, welche darauf beruht, dass die genannten Kohlenwasserstoffe in Eisessiglösung zwei Moleküle Salzsäure addiren, während die Aethylene nur ein Molecül addiren oder gar nicht in Reaction treten.

Zu diesem Versuch diente eine zwischen 35—60° siedende Fraction, welche gewonnen war, als der niedrigst siedende Teil des Rohöls zur Gewinnung von

[1]) B. 28. 498.

Aceton und Acetonitril wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt wurde. Das mit Wasser ausgeschüttelte Oel wurde mit 6teiliger Le Bel-Henninger'scher Colonne fractionirt.

Fraction 35—60 im Gewichte von 195 gr wurde mit 150 gr Eisessig gemischt und dieses Gemisch unter guter Kühlung an drei aufeinanderfolgenden Tagen mit Salzsäuregas gesättigt. Die Flüssigkeit färbte sich beim Stehen dunkel und schied ein schweres Oel ab. Das Reactionsgemisch wurde zehn Tage sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade mit Colonne fractionirt. Neben viel gasförmiger Salzsäure gingen ca. 40 ccm Kohlenwasserstoffe über.

Der Rest wurde im Vacuum bei 120 mm abdestillirt. Alles ging bis auf einen geringen schwarzen Rückstand über. Das Destillat wurde zur Entfernung des Eisessigs und der Salzsäure mit einem gleichen Volum Wasser gefällt und die Chloride noch einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurden die Chloride, im ganzen 50 gr, mit Claissenschem Kolben, anfänglich bei 150—160 mm, fractionirt. Es wurden ausser einem Vorlauf vier Fractionen aufgefangen.

Fraction	Druck in mm	Badtemperatur	Sdp.	Gr.
Vorlauf	160	—60°	38—50	$1^1/_2$
I	147—132	—73°	50—68	25
II	65—63	75—80°	55—59	10
III	63	80—90°	59—69	5
IV	57—56	95—97°	75—77	7

In Fraction I und II wurden je zwei Cl Bestimmungen gemacht.

Fraction I.

1) 0.1856 gr Substanz lieferte 0.1975 gr Ag Cl
2) 0.1696 „ „ „ 0.1792 „ „

Fraction II.

1) 0.1573 gr Substanz lieferte 0.1075 gr Ag Cl
2) 0.1959 „ „ „ 0.2024 „ „

Gefunden		Berechnet für		
Fraction I	Fraction II	$C_6H_{13}Cl$	$C_7H_{15}Cl$	$C_5H_{10}Cl_2$
26.31 %	26.13 %. 25.76 %. 25.55 %.	Cl. 29.42	26.36	50.31 %

Das Ergebnis dieser Bestimmungen spricht also wieder gegen die Anwesenheit von wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, zum mindesten kommen dieselben im Schiefertheeröl nur in geringen Spuren vor.

Versuche zum Nachweis von Pyrrol und dessen Homologen.

Schon von Williams[1]) und auch von Vohl[2]) war in den Schieferdestillaten vermittelst der Fichtenspan Reaction Pyrrol nachgewiesen. Ebenso teilte mir Heusler mit, dass eine Rotfärbung des mit conc. Salzsäure befeuchteten Fichtenspans auftritt, wenn man die aus Schiefertheervorlauf beim Schütteln mit stark verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lösung von Pyridinsulfat kocht. Es war mir darum zu thun, diese Beobachtungen zu ergänzen und bei der verhältnissmässig grossen Menge des mir zur Verfügung stehenden Rohmaterials durfte ich hoffen, Pyrrol und seine Homologen entweder als solche, oder in Form analysirbarer Verbindungen zu gewinnen. Es wurde in folgender Weise verfahren:

Fast das ganze Rohöl c. 20 Liter Fraction 120 bis 170 wurde in Mengen von 4—5 l mit je 50 gr

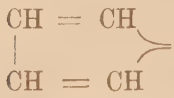
[1]) J. 1854 p. 493.
[2]) A. 97 p. 12.

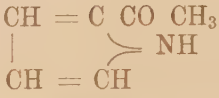
frisch geschmolzenem Aetzkali 7—8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Hierbei entwich in reichlicher Menge Ammoniak. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Kalikuchen, der aus zwei scharf getrennten Schichten bestand, einer rein weissen, hauptsächlich Aetzkali, und einer braunen, strahligen von Phenolkalium und Pyrrolkalium, durch Wasserdampf zerlegt. Mit den Wasserdämpfen ging ein leichtflüchtiges Oel c. 37 gr über. Dasselbe färbte sich an der Luft unter Verharzung braun und bestand offenbar aus einem Gemenge von Pyrrolen mit Kohlenwasserstoffen. Es wurde der fractionirten Destillation mit Colonne unterworfen. Die erste Fraction, einige Tropfen bis 134° siedend, hätte das Pyrrol selbst enthalten müssen. Versuche aus ihr nach Ciamician und Dennstedt[1]) durch Behandeln mit alkalischer Jodlösung Tetrajodpyrrol darzustellen, blieben erfolglos. Um die Methylpyrrole zu identificiren, sollten dieselben durch Schmelzen mit Aetzkali in Carbopyrrolsäuren übergeführt werden. Es bilden sich hier bei zu weit gegangener Reaction grössere Mengen von Cyanwasserstoff. Dieser trat auch in Spuren bei meinem Versuch auf neben einer stürmischen Wasserstoffentwicklung. Versuche, aus der Schmelze irgend welche Säuren heraus zu arbeiten, hatten keinen Erfolg.

Nach Schiff[2]) bilden sich beim Erhitzen von Pyrrol mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate des Pyrrols. Ciamician und Dennstedt erhielten später[3]) zwei isomere Acetylpyrrole, von denen das durch Ersatz des Imidwasserstoffs des Pyrrols durch den Acetylrest entstandene mit Wasserdampf flüchtig, das

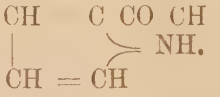
[1]) B. B. 15. 2582.
[2]) B. B. 10. 1501.
[3]) B. B. 16. 2348.

andere aber mit der Acetylgruppe am Kohlenstoff mit Wasserdampf nicht flüchtig ist.





Die erste Verbindung, N-Acetylpyrrol, spaltet sich beim Erwärmen mit Kalilauge in Essigsäure und Pyrrol, das C-Acetylpyrrol ist gegen Kalilauge beständig. Dies letztere condensirt sich mit Benzaldehyd zu einer Verbindung Pyrrylcinnamylketon.

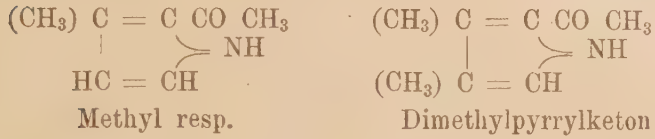


In ähnlicher Weise reagiren auch die aus den homologen Pyrrolen dargestellten C-Acetylverbindungen mit Benzaldelyd.[1]) Diese homologen Pyrrylcinnamylketone sind wohl characterisirte leicht kristallisirbare Körper.

7 gr Fraction 150—165, welche Methyl resp. Dimethylpyrrole enthalten konnte, wurde mit 9 gr getrocknetem Natriumacetat und 21 gr Essigsäureanhydrid drei Stunden im geschlossenen Rohr auf c. 190° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser aufgenommen und mit einem kräftigen Dampfstrahl abdestillirt. Es gingen 3,5 gr Oel über. Dieses gab für sich erhitzt die Fichtenspan Reaction nicht, wohl aber wenn es mit etwas Kali erwärmt wurde. Beim Versuch, diese mit Wasserdampf flüchtige Substanz im Vacuum zu fractioniren, ging der grössere Teil c. 3.0 gr unter 50° bei 15 mm über. Der Rest sott hinauf bis zu 145°. Er gab beim Erwärmen mit Kali die Fichtenspan Reaction und war bei der Prüfung mit metall. Kalium stickstoffhaltig. Der leichtflüchtige Vorlauf war stickstofffrei.

[1]) B. B. 22. 1918 u. f.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil des Reactionsproductes konnte die C-Acetylverbindung der Pyrrole, die substituirten Pyrrylmethylketone enthalten, z. B.:



Methyl resp. Dimethylpyrrylketon

Er wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgedunstet und die zurückbleibende schmierige Masse im Vacuum destillirt. Bei 23 mm Druck fing die Substanz bei 175° an zu sieden. Das Thermometer stieg schnell auf 210—215°. Bei höherer Temperatur trat Zersetzung ein. Das Destillat (1.2 gr) wurde zur Condensation mit c. 3,5 gr Benzaldehyd und mit einer sehr verdünnten Natronlauge einmal aufgekocht und dann zwei Tage sich selbst überlassen. Es hatte sich jetzt eine kleine Menge gelber Kristalle abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde, um den unveränderten Benzaldehyd zu entfernen, mit Wasserdampf behandelt. In der erkalteten Flüssigkeit fanden sich zahlreiche gelbe Kriställchen, die von einer schmierigen Masse eingeschlossen waren. Durch Waschen mit Aether und wiederholtes Umkristallisiren aus heissem Alkohol wurden bei 205—206° schmelzende Kristalle erhalten. Die Menge derselben reichte nicht hin, um die Verbindung, welche Stickstoff enthielt, analysiren zu können.

Wenn aber auch der exacte analytische Nachweis der Pyrrole nicht geliefert werden konnte, so ist doch nach den erhaltenen Resultaten ihre Anwesenheit in den Schiefertheerdestillaten zweifellos. Der nach Dennstedts Verfahren gewonnene Körper ähnelt so sehr den bekannten Verbindungen, dass ich bedauern

muss, nicht mit einer grösseren Menge des Materials die interessanten Versuche wiederholen zu können. Dieselben würden zu einem befriedigenden Ergebnis führen.

Nachweis der Nitrile.

Wie wir bei den Versuchen zum Nachweis der Pyrrole gesehen haben, entwickelten sich beim Erhitzen der über 120° siedenden Rohöle mit festem Aetzkali beträchtliche Mengen von Ammoniak.

Durch Auffangen in Salzsäure und Eindampfen gewann ich 6.8 gr rohes Salz. Es wurde wiederholt umkristallisirt und das reine Präparat analysirt.

0.2066 gr Substz. verbrauchte 28 ccm $\frac{1.385}{10}$ Norm. Ag Lsg.

Gefunden	Berechnet für NH_4Cl
66.63 %	66.35 % Cl

Das Salz war also Chlorammonium. Da die Vermuthung nahe lag, dass das Ammoniak ein Zersetzungsproduct von Nitrilen sei, so wurden die bei der Verseifung entstandenen Fettsäuren an Kali gebunden gesucht. Die stark alkalische Flüssigkeit, aus der durch Wasserdampfdestillation die Pyrrole übergetrieben waren, wurde, um die Phenole abzuscheiden, mit Kohlensäure gesättigt. Phenole schieden sich in Mengen aus. Die in Wasser löslichen Teile derselben wurden durch wiederholtes Eindampfen verflüchtigt und schliesslich die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Darauf wurde mit gespanntem Dampf destillirt. Es gingen leichtflüchtige ölige Säuren über. Um die in Wasser löslichen Teile derselben zu gewinnen, wurden die gesammten Destillate mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieben c. 15 gr ölige Säuren, von starkem,

an Baldriansäure erinnernden, Geruch zurück. Dieselben wurden fractionirt und sotten zwischen 193 bis 236° bei gewöhnlichem Druck. Die Säuren blieben bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrten auch nicht in einem Kältegemisch aus Eis und Kochsalz.

Fraction 205—212 wurde analysirt und eine Aequivalent-Bestimmung gemacht.

I 0.1717 gr Substz. lief. 0.3844 gr CO_2 u. 0.1592 H_2O
II 0.2570 „ „ „ 0.5789 „ „ „ 0.2326 „
III 0.2147 „ „ „ 0.4828 „ „ „ 0.1913 „
IV 0.1876 „ „ verbraucht in alkohol. Lösung 16.8 ccm $^1/_{10}$ N. KOH.

Gefunden			Berechnet für	
I	II	III	$C_5H_{10}O_2$	$C_6H_{12}O_2$
C. 61.06	61.43	61.33	C. 58.82 %	C. 62.05 %
H. 10.31	10.05	9.90	H. 9.82 %	H. 10.36 %
Aequival. 111.7			Aequiv. 102.	Aequiv. 116.

Es liegt demnach eine einbasische Säure vor, ein Gemenge von $C_6H_{12}O_2$ mit wenig $C_5H_{10}O_2$.

Diese Säuren müssen entstanden sein bei der Verseifung der entsprechenden Nitrile, wie durch die Eingangs erwähnte Ammoniak Entwicklung bewiesen wird.

Heusler hat bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Benzolvorlaufes durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser aus demselben mit Leichtigkeit das in ihm vorhandene Aceton und Acetonitril gewonnen. Er hat ferner mit Erfolg diese Methode benutzt, um aus Braunkohlentheervorlauf Homologe des Acetons abzuscheiden.[1]) Versuche, die ich in dieser Richtung beim Schiefertheeröl anstellte, hatten keinen besonderen Erfolg. Die niedrigst siedende Fraction des Rohöles 45—100° c. 400 ccm wurde zweimal mit

[1]) B. XXVIII 496.

einem gleichen Volum Wasser ausgeschüttelt und die wässrige Lösung durch ein genässtes Filter gegossen. Die Auszüge wurden fractionirt. Erst bei 99° gingen mit viel Wasser vereinzelt ölige Tropfen über. Diese vermehrten sich beim Aussalzen mit Pottasche. Das Oel (4.5 gr) wurde mit Pottasche getrocknet und fractionirt. Die Destillate waren stickstoffhaltig und sotten zwischen 69—120°. Um in diesen Fractionen den Gehalt an Nitrilen zu ermitteln, wurden zwei derselben durch dreistündiges Erhitzen mit 50% Schwefelsäure im Wasserbade verseift. Das Reactionsproduct wurde mit reiner Natronlauge übersättigt und das Ammoniak abdestillirt. Es wurde in volumetrischer Salzsäure aufgefangen.

Fraction 80—90

0.297 verbr. 6.95 ccm $^1/_{10}$ Norm. H Cl = 0.0285 gr CH_3CN

Fraction 90—100

0.6619 verbr. 27 ccm $^1/_{10}$ Norm. H Cl = 0.1485 gr C_2H_5CN

Gefunden

Fraction 80—90°	Fraction 90—100°
9.6 %	22.4 %
Acetonitril	Propionitril

Es enthält also das Schiefertheeröl in geringer Menge Nitrile.

Versuche zum Nachweis von Ketonen.

Das Material, welches beim Nachweis der Nitrile durch Ausschütteln der niedrigst siedenden Fractionen mit Wasser gewonnen war, sollte auch zum ev. Nachweis der Ketone dienen. Es gelang mir jedoch nicht, die characteristische Wasserabscheidung mit Phenylhydrazin zu erhalten. Die Mischung des Oeles aus der Wasserausschüttlung mit Phenylhydrazin blieb dauernd

klar. Es ist demnach in dem von mir untersuchten Schiefertheeröl Aceton und seine Homologen nicht oder nur in Spuren vorhanden.

VI. Versuche die Natur der Schwefelverbindungen festzustellen.

Es ist von Vohl[1]) nachgewiesen, dass die Oele aus bituminösen Schiefern Schwefel enthalten. Von der Anwesenheit desselben überzeugt man sich leicht, wenn man die höher siedenden Anteile des Schiefertheeröles fractionirt. Es entweicht hier bei c. 180° regelmässig viel Schwefelwasserstoff. Um einen Anhaltspunkt über die Menge der Schwefelverbindungen im Schiefertheeröl zu bekommen, wurden in zwei Fractionen des von Basen und Phenolen befreiten Rohöles Schwefelbestimmungen gemacht. Ich konnte hier nicht nach der von Heusler und Gärtner angewandten Methode arbeiten.[2]) Dieselbe beruht darauf, dass sich beim Erhitzen der geschwefelten Substanzen mit rauchender Salpetersäure im Rohr schwefelhaltige Nitroproducte bilden, welche durch die Salpetersäure nicht vollständig verbrannt werden. Es ist daher nötig, den Rohrinhalt zuerst mit Natronlauge zu übersättigen und dann zu schmelzen. Die Schmelze enthält allen Schwefel als schwefelsaures Natron. Sie wird nach bekannten Methoden verarbeitet. Wandte ich dies Verfahren auf Schiefertheeröl an, so verpuffte regelmässig die zum Schmelzen erhitzte Masse. Nach mehreren vergeblichen Versuchen blieb ich bei folgendem Verfahren stehen. Einige Gramme des Oels wurden mit einer etwa 1% Lösung von Kaliumpermanganat c. 36 Stun-

[1]) Dingl. p. I. 168 p. 49.

[2]) Gärtner: Inaugural. Diss. Göttingen 1894.

den in einem Kolben mit angeschmolzenem Kühlrohr erhitzt. Es trat schnell Reduction des Permanganats ein. Es wurde weitere conc. Permanganat-Lösung hinzugefügt, bis die rote Farbe bestehen blieb. In der Regel verbrauchten 4 gr Oel 10—15 gr Kaliumpermanganat. Dann wurde das alkalische Reactionsgemisch mit reiner Salzsäure angesäuert und der Ueberschuss von Permanganat und Mangansuperoxydhydrat mit Oxalsäure zerstört. Im klaren Filtrat wurde die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. Trotz guten Auswaschens war der schwefelsaure Baryt nach dem Glühen etwas manganhaltig. Zur Reinigung wurde er mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen und in der Schmelze nach bekannten Methoden die Schwefelsäure bestimmt.

Fraction 130 – 140 des von Basen und Phenolen befreiten Rohöles lieferte aus

I. 3.781 gr Substanz 0.0700 gr Ba SO_4
II. 3.630 „ „ 0.0845 „ „

Fraction 170—180 aus
4.012 gr Substanz 0.070 gr Ba SO_4

Gefunden:	Fract. 130—140		170—180
	I.	II.	
	0.25 °/.	0.32 °/.	0.24 °/. S.

Versuche, nach dem von Heusler angegebenen Verfahren[1]) zur Bestimmung von geringen Mengen Schwefel in Erdölen, die niederen Fractionen in der Lampe zu verbrennen und die Verbrennungsgase durch Permanganatlösung zur Oxydation der schwefligen Säure zu leiten, führten wegen des nicht zu vermeidenden Russens zu keinem Resultat. Besser eignete sich zu diesem Zweck Fraction 170—180, welche sich,

[1]) Z. f. ang. Chem. 1895.

allerdings nur schwierig, in der Lampe verbrennen liess. Es wurden zwei Bestimmungen gemacht, deren Ergebniss mit dem mittelst Permanganat erhaltenem Wert übereinstimmt.

I. 5.07 gr Substanz lieferte 0.0776 gr Ba SO_4
II. 6.20 „ „ „ 0.1044 „ „

Gefunden	
I.	II.
0.21 ·/.	0.23 ·/.

Nach den übereinstimmenden Analysen beträgt der Schwefelgehalt des Schiefertheeröls ziemlich constant 0.25 ·/. gegenüber einem Gehalt von c. 1.5 ·/. in dem von Heusler untersuchten Braunkohlentheeröl.

Dementsprechend war auch die Schwierigkeit das Wesen der schwefelhaltigen Verbindungen aufzuklären beim Schiefertheeröl eine ungleich grössere als beim Braunkohlentheeröl. Meine Versuche in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen.

Sowohl im Steinkohlentheeröl wie im Braunkohlentheeröl finden wir bei gewöhnlicher Temperatur flüssige schwefelhaltige Verbindungen. Schwefelkohlenstoff ist im Steinkohlentheer von Helbing,[1]) im Braunkohlentheer[2]) von Rosenthal nachgewiesen. Thiophen und dessen Homologe entdeckte V. Meyer im Steinkohlentheeröl,[3]) Heusler wies das Thiophen im Braunkohlentheeröl nach.

Versuche zum Nachweis von Schwefelkohlenstoff.

Gärtner ist es nicht gelungen, in den von ihm untersuchten Braunkohlentheerölen Schwefelkohlenstoff

---

[1]) A. 172. p. 281.
[2]) Chem. Z. 1892. p. 1050.
[3]) B. 15. 2893. 16. 1465.

aufzufinden. Er ist der Meinung, dass derselbe bei der mangelhaften Abkühlung unverdichtet mit den Schweelgasen abzieht. Dass aber in der That Schwefelkohlenstoff bei der Destillation entsteht, hat, wie schon angegeben, Rosenthal gezeigt, dem grössere Mengen Braunkohlentheervorlauf zur Verfügung standen.

Beim Untersuchen der niedrigst siedenden Schiefertheerdestillate verlief die Prüfung auf Schwefelkohlenstoff ohne positives Ergebniss. Zum Versuch diente mir das Gemisch der früh siedenden Kohlenwasserstoffe, die ich erhielt, als das Reactionsproduct vom Versuch zum Nachweis der Acetylene durch Addition von Salzsäure, fractioniert wurde. Ich erhielt an Kohlenwasserstoffen von 35—60° siedend c. 40 gr. Diese wurden fractionirt und Fraction 40—50, um das von Liebermann und Seyewitz[1]) angegebene phenylsulfocarbazinsaure Phenylhydrazin

$$\begin{matrix} & SN_2H_4C_6H_5 \\ CS & \\ & N_2H_2C_6H_5 \end{matrix}$$

zu erhalten mit etwas Phenylhydrazin versetzt. Die Flüssigkeit blieb jedoch vollkommen klar. Damit war die Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff in den von mir untersuchten Schiefertheerölen bewiesen.

Versuche zum Nachweis von Thiophenen.

Nach Erfahrungen, die Heusler[2]) beim Braunkohlentheer machte, verhindern die ungesättigten Kohlenwasserstoffe das Eintreten der Indophenin und der Laubenheimer'schen Reaction. Erst als Heusler durch fractionirte Bromirung der um 80° siedenden Braunkohlentheerfraction die ungesättigten Substanzen

[1]) B. XXIV. 788.
[2]) B. XXVIII. 493.

entfernt hatte, erhielt er ein Präparat, das er zur Entfernung der letzten Reste von Hexylen und Methylaethylketon nur mit conc. Schwefelsäure einige Secunden zu schütteln brauchte, damit es auf Zusatz von Isatin und Schwefelsäure die Indopheninreaction gab. Denselben Versuch habe ich beim Schiefertheeröl wiederholt, jedoch mit negativem Erfolg.

32 gr Rohöl Fraction 80—90 wurde unter guter Kühlung mit 7.3 ccm Brom bromirt.

Bromwasserstoff trat kaum auf. Es wurden 12 gr bromfreie Kohlenwasserstoffe wiedergewonnen, welche sich mit conc. Schwefelsäure noch eben färbten. In diesen Oelen trat mit Isatin und Schwefelsäure in einem Fall eine unsichere Grünfärbung ein. Wiederholte Versuche, die Reaction ein zweites Mal zu erlangen, blieben erfolglos. Die Aethylenbromide waren in Spuren schwefelhaltig.

Nach den Beobachtungen[1]) von Heusler wirkt Aluminiumchlorid auf thiophenhaltige Kohlenwasserstoffe, wenn ausserdem noch ungesättigte Verbindungen zugegen sind, in der Weise ein, dass zuerst hauptsächlich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu Schmierölen polymerisirt werden. Erst nachdem diese Reaction vor sich gegangen, werden die Thiophene angegriffen und es entweicht ein Teil ihres Schwefels als Schwefelwasserstoff. Es lag nun die Möglichkeit vor, durch Unterbrechen der Reaction im geeigneten Augenblicke den Punkt zu treffen, in dem die Thiophene noch nicht angegriffen waren. Heusler ist dieses z. B. bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Rohcumol des Steinkohlentheers gelungen. Ich behandelte in einer Reihe von Versuchen Fractionen des Rohöls

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. Heft 11.

mit wechselnden Mengen von Aluminiumchlorid. Der Verbrauch an letzterem schwankte zwischen 3.0—5.2 %. Ich änderte die Dauer der Versuchszeit. Kochte ich so lange, bis sich Spuren von H_2S zeigten und untersuchte ich nun das Oel, so waren die ungesättigten Verbindungen noch nicht vollständig entfernt; denn die mit Wasserdampf übergetriebenen Oele färbten sich mit conc. Schwefelsäure und addirten Brom. Setzte ich nach dem ersten Auftreten von Schwefelwasserstoff das Kochen einige Zeit fort, so gab das Oel in der Regel eine gute Schwefelsäure-Reaction und nahm auch Brom nicht mehr additionell auf.

Die Indophenin und die Laubenheimer'sche Reaction traten aber mit diesem Material nicht mehr ein.

Die ungesättigten Verbindungen des Schiefertheeröls haben in hohem Masse die Fähigkeit, das Eintreten der Thiophenreactionen zu hindern, denn thiophenhaltiges Benzol, vermischt mit etwas nicht genügend mit Aluminiumchlorid behandeltem Schiefertheeröl, giebt keine Färbung mit Isatin.

Folgende Reaction spricht jedoch für die Anwesenheit von Thiophen.

Fraction 85—95 einer mit Aluminiumchlorid bis zur Erschöpfung behandelten Fraction 90–100 des Rohöles wurde mit rauchender Salpetersäure nitrirt und der salpetersaure Auszug mit conc. Schwefelsäure erwärmt. Ich erhielt in kleinen Mengen ein Nitroproduct, welches sich in alkoholischer Lösung mit einer Spur weingeistigen Kalis violettrot färbte. Dieselbe Reaction beobachtete ich bereits an dem im Capitel Benzol beschriebenen Dinitrobenzol. (Vergl. p. 34.)

Nach V. Meyer ist diese Färbung des Dinitrobenzols charakteristisch für dasselbe, wenn es aus thiophenhaltigem Benzol gewonnen wurde.

Schluss.

Durch die vorliegende Untersuchung habe ich die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe und von Olefinen neben aromatischen Kohlenwasserstoffen und Naphtenen in den von mir untersuchten Schiefertheerölen nachgewiesen. Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe, z. B. Acetylene scheinen dagegen, wenn überhaupt, nur in Spuren vorhanden zu sein.

Das Vorkommen der Nitrile hat nichts überraschendes, wenn man die Menge des Ammoniaks betrachtet, das bei der Fabrikation des Schiefertheeres als Nebenprodukt gewonnen wird. Die wässrigen Anteile des Schiefertheeres reagiren daher, im Gegensatz zu dem sauren Braunkohlentheer, stets alkalisch. Der nicht bis zum analytischen Beweis gelungene Nachweis der Pyrrole bestätigt lediglich ältere Angaben.

Dass der Nachweis von Schwefelkohlenstoff nicht glückte, darf ich wohl in Uebereinstimmung mit Gärtners Resultaten beim Braunkohlentheeröl auf die mangelhafte Abkühlung der Schieferdestillate im Grossbetriebe zurückführen.

Das Resultat der Prüfung auf Schwefelkohlenstoff ist jedoch nicht von solcher Bedeutung, wie die Frage nach der Natur der Schwefelverbindungen des Schiefertheeröles überhaupt. Ich hoffe, jedoch in der nächsten Zeit dieselben als Thiophene identificiren zu können.

Um eine annähernde Uebersicht über die

quantitative Zusammensetzung des Schiefertheeröles zu gewinnen, waren, wie schon im Laufe der Arbeit an den betreffenden Stellen berichtet, in Fraction 100—110 quantitative Bestimmungen gemacht. Diese Fraction wurde deshalb gewählt, weil die Bestimmung des Toluols verhältnissmässig genaue Resultate giebt, während die höheren Benzolhomologen durch die angewandte Nitrirsäure leicht oxydirt werden.

Die Paraffine und die aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden direct bestimmt. Was die Naphtene angeht, so konnten dieselben nur indirect aus den Wasserstoffzahlen der Naphten-Paraffingemische berechnet werden. Aus den betreffenden Verbrennungen (s. p. 20) ergeben sich im Mittel 20 % Naphtene. Da der Paraffingehalt des Rohöles Fract. 100—110 (v. p. 36) zu 42 % ermittelt wurde, so würde in diesem die Menge der Naphtene 10,5 % betragen.

Dieses Verhältniss könnte sich ev. noch etwas zu Gunsten der Naphtene in den Rohölen verschieben, weil es nicht ausgeschlossen ist, dass die beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure auftretende Entwicklung von schwefliger Säure von einer Zerstörung der Naphtene herrührte.

Es ergeben sich also im Schiefertheeröl Fraction 100—110

Toluol	c. 7.3 %.
Paraffine	c. 42.0 %.
Naphtene	c. 10.5 %.

Diese drei Klassen von Kohlenwasserstoffen machen also rund 60 %. vom Gewichte der untersuchten Fraction des Schiefertheeröles aus.

Es hat nun Heusler in seiner Arbeit: „Ueber die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Theer und Erd-

öldestillate u. s. w.“ [1]) eine Methode angegeben, welche es erlaubt, in Gemischen von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen die letzteren schnell und genau bestimmen zu können. Durch diese Reaction war es mir möglich, die bei den quantitativen Bestimmungen erhaltenen Zahlen zu kontrolliren.

100 ccm derselben Fraction 100—110° die zu den Bestimmungen der Paraffine und aromatischen Kohlenwasserstoffe benutzt war, wurden mit 5.8 gr frischem Aluminiumchlorid anfänglich eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Es entwich bis dahin kein Schwefelwasserstoff. Dieser zeigte sich erst nach weiterem halbstündigen Kochen. Das Reactionsgemisch wurde im ganzen anderthalb Stunden im Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde das gereinigte Oel vom aluminiumhaltigen Harz abgegossen und mit Wasserdampf destillirt. Hier gingen 61 ccm 61 % des angewandten Oeles, über.[2]) Das Wasserdampfdestillat wurde nach dem Trocknen mit Aetzkali fractionirt. Die einzelnen Fractionen färbten sich nicht mehr mit conc. Schwefelsäure, waren also frei von ungesättigten Verbindungen und konnten nur aus Paraffinen, Naphtenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Das Ergebniss des Versuches stimmt so gut wie zu erwarten war, überein, mit den auf andere Weise erhaltenen Zahlen.

In derselben Fraction sind unter der Voraussetzung, dass der Schwefelgehalt des Schiefertheeröles

---

[1]) Zeitschr. f. ang. Chem. 1896. Heft 11.

[2]) Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil wurde durch Erhitzen mit Aetzkali entwässert und von einem geringen Cl-Gehalt befreit. Beim Fractioniren ging die Hauptmenge bei 190–280° und 16 mm Druck über. Das spec. Gewicht dieser Fract. betrug 0.873 b. 15°.

von Thiophenen stammt, 0.8 ·/. Thiotolen enthalten.

Der Rest entfällt auf die Olefine, wenn man von den in geringer Menge vorhandenen Nitrilen und den wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen, die vielleicht in Spuren vorhanden sind, absieht. Die Olefine machen also c. 38 ·/. vom Schiefertheeröl, Fraction 100—110°, aus.

Dieses Ergebniss meiner Untersuchung weicht stark ab von den Resultaten Allens (v. p. 14). Seine Methode: die Olefine durch Titration mit nascirendem Brom zu bestimmen, scheint mir fehlerhaft, da das Brom unter seinen Versuchsbedingungen jedenfalls substituirend wirken wird. Es erklärt sich auf diese Weise der hohe Gehalt von 75·/. Olefinen, den Allen im Schiefertheeröl-Vorlauf annehmen zu müssen glaubte.

Dieser Unterschied gegen meine Untersuchungen ist wohl kaum dadurch zu erklären, dass Allens Material nicht ganz identisch mit dem meinigen war.

Wie in der Einleitung gesagt, war die vorliegende Arbeit unternommen, um das Schiefertheeröl mit dem Braunkohlentheeröl zu vergleichen.

Die Verschiedenheit beider Producte tritt durch die folgende Tabelle hervor. Es enthält die Fraktion 100—110° beim

	Braunkohlentheeröl		Schiefertheeröl	
Toluol	c. 45 %		7.3 %	zu 61 % durch d. Aluminiumchlorid-Reaction gef.
Paraffine	„ 15 %		42.0 %	
Naphtene	„ 3-4 %		10.5 %	
Thiotolen	„ 4.6 %		0.8 %	
Olefine	„ 30-32 %		c. 38.0 %	
Nitrile	„ Spuren		Nachweisb. Meng.	
Pyrrol	„ —		„	„
Ketone	„ Nachweisb. Meng.		—	

Es ergiebt sich also die Thatsache, dass die beiden Theere, was ihre gegen verdünnte Säuren indifferenten Bestandteile angeht, verschieden sind. Der Unterschied zeigt sich in erster Linie in dem ausserordentlich verschiedenem Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche sich im Braunkohlen- und Schiefertheeröl in Fraction 100—110 wie 6 : 1 verhalten. Nach der herrschenden Ansicht ist bei der Verarbeitung dieser Fossilien die Temperatur massgebend für die Natur der Zersetzungsproducte und man war der Meinung, dass bei hoher Temperatur in grösserer Menge aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet würden. Nun schweelen aber die Fabrikanten sowohl von Braunkohlen wie von Schieferdestillaten im Interesse einer möglichst grossen Paraffinausbeute bei der niedrigst zulässigen Temperatur. Die Unterschiede zwischen Braunkohlen- und Schiefertheer lassen sich, wie Heusler schon seit längerer Zeit annimmt, besser durch den verschiedenen Ursprung der Ausgangsmaterialien erklären. An der Bildung der Braunkohlen haben in erster Linie harzreiche Hölzer teilgenommen und diese geben bei dem Schweelprocess naturgemäss reichliche Mengen von aromatischen Kohlenwasserstoffen; auch die geringen Mengen von Ketonen im Braunkohlentheer erinnern an den pflanzlichen Ursprung

des Rohmaterials. Die bituminösen Schiefer Schottlands dagegen verdanken ihre Bildung wesentlich einer untergegangenen marinen Thierwelt. Dem entspricht das Vorkommen von stickstoffhaltigen Körpern, wie wir dieselben in grösserer Menge im Thieröl wiederfinden.

Von Bedeutung ist ferner die Anwesenheit von Naphtenen im Schiefertheer. Die Schwierigkeit, die Entstehung naphtenhaltiger Erdöle zu erklären, wird geringer, nachdem man weiss, dass bei der Destillation sowohl von Braunkohlen als von bitum. Schiefern Naphtene gebildet werden.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Privatdoc. Dr. Fr. Heusler im chem. Institut der Universität Bonn im Wintersemester 1895/96 begonnen und zu Schluss des Sommersemesters 1896 beendet.

Freudig ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinen hochgeehrten Lehrern und besonders Herrn Dr. Heusler für die freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.